Über den Einflufs des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1912

von

Frederick Alfred Mason, B. A. (Oxon.)
aus London.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1912.

Über den Einflufs des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juli 1912

von

Frederick Alfred Mason, B. A. (Oxon.)
aus London.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1912.

To my Parents.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolph Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

I. Theoretischer Teil
1. Geschichtliches 9
2. Einfluſs des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht . . . 10
3. Einfluſs des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit . 15
4. Zusammenfassung der Resultate 20

II. Experimenteller Teil
1. Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester
a) Präparatives: 1. Saure Form 21
2. Neutrale Form 23
b) Bestimmung der Dissoziationskonstante 23
c) Bestimmung der Gleichgewichte 24
d) Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeiten . . . 29
e) Bestimmung der Löslichkeiten 32
f) Berechnung von „G“ bei 18° C. 36
2. Benzoyl-Camphor
a) Präparatives: 1. Enol-Form 37
2. Keto-Form 38
b) Bestimmung der Gleichgewichte 39
c) Bestimmung der Löslichkeiten 42
d) Berechnung von „G“ bei 0° C. 44
e) Versuche zur Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeiten 45

Anhang. Einfluſs der Konzentration auf Gleichgewicht 46

I. Theoretischer Teil.

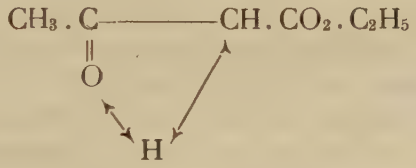
Seitdem Geuther im Jahre 1863 den Acetessigester entdeckt hat, ist die Aufmerksamkeit der Chemiker häufig auf die zahlreichen, durch diese Substanz hervorgerufenen, interessanten Probleme gerichtet gewesen, und die Frage, ob er der Ketoformel entsprechend

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2 . C_2H_5$$

oder nach der Enolformel

$$CH_3 . C(OH)=CH . CO_2 . C_2H_5$$

aufzufassen ist, oder ob er ein oscillierendes H-Atom enthält nach van Laar



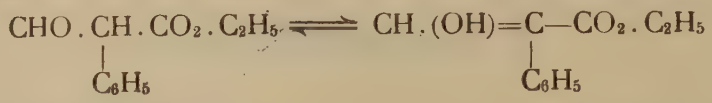
blieb viele Jahre ohne Antwort; und trotz der Arbeiten vieler Chemiker, wie z. B. die von Perkin[1]) über die optisch-magnetische Rotation des Esters, von Brühl[2]) über seinen Lichtbrechungsindex, von Drude über seine anormale elektrische Absorption, und vieler ähnlicher Untersuchungen, ist man zu keinem zufriedenstellenden Schlufs gekommen.[3])

Das Problem ist tatsächlich erst im letzten Jahre endgültig gelöst worden durch die von Knorr[4]) ausgeführte Isolierung der beiden Formen und durch die von K. H. Meyer[5]) entdeckte Bestimmungsmethode.

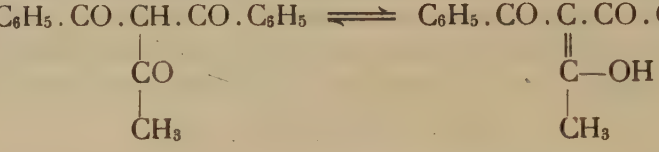
1) Journ. Chem. Soc. 61, 800 (1892); 69, 1025 (1896).
2) Journ. f. prakt. Chem. 50, 119.
3) Siehe auch W. Wislicenus, Über Tautomerie (Ahrens'sche Sammlung).
4) Ber. 44, 1138 (1911).
5) Ann. 380, 212 (1911).

Unterdessen aber machten verschiedene Forscher, die das Problem vom Standpunkt der Analogie ergriffen hatten, einige sehr wichtige Beobachtungen, welche im Laufe der Jahre zu einer richtigen Beantwortung der Frage geführt haben.

Man hat nämlich gefunden, dafs gewisse Verbindungen, wie z. B. der von W. Wislicenus entdeckte Formylphenylessigester



das Dibenzoylacetylmethan, welches Claisen[6]) synthetisierte,



das von Hantzsch[7]) entdeckte Phenylnitromethan

und andere, fast unzählig viele ähnliche Verbindungen sich in zwei, den obengenannten Formelpaaren entsprechenden Formen isolieren liefsen, und ferner fand man, dafs diese zwei Formen (nach Jacobson[8]) Desmotrope genannt) die Fähigkeit besafsen, sich ineinander umwandeln zu lassen, und dafs in den meisten Lösungsmitteln die Substanzen als Gleichgewichtsmischungen vorhanden waren, deren Zusammensetzung von der Art des Lösungsmittels abhängig war (wie zuerst von Wislicenus[9]) bemerkt wurde) und viele Versuche, um das Verhältnis der Enol- zur Keto-Form (oder saure und neutrale Formen, wie man sie auch nennen kann) in verschiedenen Lösungsmitteln genau zu bestimmen, sind ausgeführt worden. Leider aber waren die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden wegen der grofsen Empfindlichkeit der Desmotrope gegen katalytische Einflüsse und der damit verbundenen Leichtigkeit, mit welcher sich die beiden Formen ineinander umwandeln konnten, unverwendbar, folglich mufste man mit den schon vorher erwähnten, physikalischen Methoden zufrieden sein; aufserdem versuchte W. Wislicenus, die

6) Ann. 291, 25 (1896).
7) Ber. 29, 699, 2251.
8) Ber. 20, 1732; 21, 2628.
9) Ann. 291, 147 (1896).

Lösungen durch die Intensität der Eisenchlorid-Färbung colorimetrisch zu bestimmen.

Alle diese Methoden aber waren von nur mäfsiger Genauigkeit und die so erhaltenen Resultate mufste man als etwas unsicher ansehen.

Aber immerhin zeigte das Endergebnis, dafs sehr wenig oder gar kein Zusammenhang zwischen dem Gleichgewicht eines beliebigen Desmotropen in irgend einem Lösungsmittel und dessen physikalische Eigenschaften vorhanden war. Claisen[10]) z. B. schrieb, dafs das Gleichgewicht von Acetyldibenzoylmethan sowohl von der Art des Lösungsmittels, wie von der Temperatur usw. abhängig war; aber mit der Ausnahme, dafs er einige Versuchsresultate gegeben hat, beschäftigte er sich nicht weiter damit. W. Wislicenus[11]) machte auch folgende Bemerkung: „Es ist nun eine sehr merkwürdige Tatsache, dafs das Verhältnis, in welchem schliefslich die beiden Formen miteinander gemacht sind, abhängig ist von der Art des Lösungsmittels, und zwar zeigen sich Beziehungen, die darauf hindeuten, dafs die ‚dissociierende Kraft' der Lösungsmittel einen bestimmenden Einfluſs auf dieses Verhältnis ausübt . . ." und er zeigte durch seine, mit Formylphenylessigester ausgeführten colorimetrischen Versuche, dafs

in verd. Äthylalkohol sehr wenig (α) Enolform vorhanden war,
in Äthyläther mäfsig viel (α) Enolform vorhanden war,
in Chloroform und Benzol dagegen überwiegend (α) Enolform vorhanden war.

Wislicenus schreibt ferner: „Dieser spezifische Einfluſs der Lösungsmittel scheint parallel zu gehen mit ihrer dissociierenden Kraft. Die gröfsere dissociierende Kraft scheint die β-Form zu begünstigen und umgekehrt. . . ."

Einige Jahre später schrieb Wislicenus mit Rücksicht auf den Fall von Formyldesoxy-benzoin,[12]) dafs diese Regel nicht für alle Lösungsmittel gültig bleibt, sondern nur für einige, wie Alkohole, Kohlenwasserstoffe usw., so dafs die Regel nur sehr beschränkterweise ihre Gültigkeit behält.

Knorr[13]) veröffentlicht einige qualitative Resultate über den Einfluſs von Lösungsmitteln auf die Enolisierungsgeschwindigkeit

10) Ann. 291, 21 (1896).
11) Ann. 291, 160 (1896).
12) Ann. 379, 294 (1911).
13) Ann. 306, 357 (1899).

von Diacetbernsteinsäureester und aufserdem bemerkt Rabe[14]) den starken Einfluſs von Lösungsmitteln auf desmotropische Gleichgewichte.

Unterdessen zeigte Brühl,[15]) welcher die Umwandlungen von Desmotropen mit Hilfe des Refraktometers zu bestimmen suchte, daſs man seinen Ergebnissen nach organische Lösungsmittel in bezug auf ihre isomerisierende Kraft auf Keto-Enol-Desmotrope in zwei Klassen einteilen konnte und zwar

1. diejenigen mit groſsen Dielektrizitätskonstanten und dissociierender Kraft, welche die Umwandlung beschleunigen,
2. diejenigen mit kleinen Konstanten, in welchen die Umwandlungen langsam vor sich gehen.

Doch hat er sich mit dem Einfluſs der Lösungsmittel auf die Verschiebung des Gleichgewichts nicht sehr eingehend beschäftigt, eben weil in den Fällen (die Ester von Mesityloxydoxalsäure), die er untersucht hat, in Lösung fast ausschlieſslich nur die eine Form vorhanden war.

Den Einfluſs der Lösungsmittel schrieb er der Hauptsache nach ihrer „Medialenergie“ zu, einem wenig klar definierten Begriff, der der sogen. „ionisierenden Kraft“ ähnlich ist und also mit der Dielektrizitätskonstante in direktem Zusammenhang steht.

Hantzsch[16]) hat auch bestätigt, daſs in dem Fall von Acetessigester eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels in Lösungen eine Zunahme der Ketoform hervorruft.

Alle diese Chemiker glaubten also zu finden, daſs irgend ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante eines Mediums und seinem gleichgewichtsverschiebenden Einfluſs besteht.

Später zog dann Dimroth[17]) während der Untersuchung gewisser Triazolderivate (welche sich nachher als komplizierte Isomeren erwiesen und nicht einfache Keto-Enol-Desmotrope, obwohl diese Tatsache den Beweis nicht schädigt) den Schluſs, daſs zwei Klassen von desmotropen Verbindungen existierten:

1. solche, bei denen die saure Form durch groſse dissociierende Kraft des Lösungsmittels begünstigt wird,
2. solche, bei denen dadurch die neutrale Form begünstigt wird.

14) Ann. 313, 129 (1900).
15) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 1 (1899).
16) Ber. 43, 3049 (1910).
17) Ann. 335, 1 (1904).

Nachher verneinten Michael und Hibbert[18]) dieses Gesetz und schrieben ganz definitiv, dafs gar kein solcher Zusammenhang existiert, und dafs es ihnen aufserdem unmöglich war, irgend eine Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel und ihrem Einflufs auf das Gleichgewicht festzustellen.

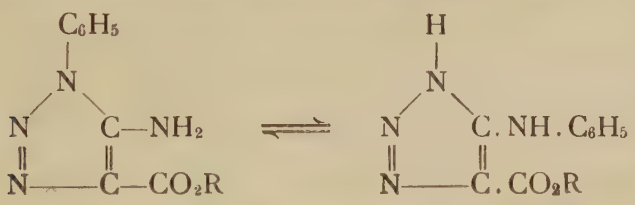
Man schien also zu jener Zeit nicht weiter zu sein wie am Anfang. Im Jahre 1910 veröffentlichte Dimroth[19]) eine Untersuchung, welche zeigte, dafs ein einfacher, genau mathematisch ausdrückbarer Zusammenhang zwischen Gleichgewicht und Löslichkeit existiert.

Es kann so ausgedrückt werden:

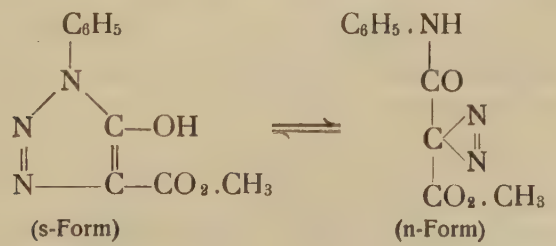
$$\frac{C_s}{C_n} = \frac{L_s}{L_n} G,$$

wo C_s und C_n die Gleichgewichtskonzentrationen der sauren bzw. neutralen Formen sind, L_s und L_n deren entsprechende Löslichkeiten und G eine Konstante, gewöhnlich die Van't-Hoff-Dimroth-sche Konstante genannt, weil der fragliche Zusammenhang zuerst von Van'tHoff theoretisch abgeleitet wurde, während Dimroth[20]) der Erste war, der seine Verwendung für Desmotrope demonstrierte und es durch Untersuchungen bestätigte.

Dimroth zeigte, dafs dieses Gesetz für die Isomerisation von 1-Phenyl-5-aminotriazole-4-carbonsäureester gültig war.



Bei der Isomerisation von 1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäureester



18) Ber. 41, 1080 (1908).
19) Ann. 377, 127 (1910).
20) Vorlesungen über theor. und phys. Chemie I, 217 (1898).

liegen die Gleichgewichte zu sehr auf der Seite der Ketoform, so daſs er zu dieser Untersuchung ungeeignet war.

Dieses Gesetz hat auch durch meine Untersuchungen bei 1-methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester Bestätigung gefunden.

Leider zeigten aber wegen der enormen Löslichkeit der neutralen Form und wegen der Tatsache, daſs man die Gleichgewichte sehr weit extrapolieren muſste, die „Konstanten“ etwas schwankende Werte, aber immerhin bestätigen die Resultate die allgemeine Anwendbarkeit des Gesetzes, wie man aus der folgenden Tabelle sehen kann:

Berechnung der Van't-Hoff-Dimrothschen Konstanten für 1-methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester bei 18° C.

Lösungsmittel	$\frac{C_s}{C_n}$	$\frac{L_s}{L_n}$	$G = \frac{C_s}{C_n} \times \frac{L_n}{L_s}$
Methylalkohol	$\frac{23.4}{77.6} = 0.305$	$\frac{7.88}{49.6} = 0.158$	1.9
Benzylalkohol	$\frac{10.4}{89.9} = 0.116$	$\frac{4.57}{50.64} = 0.0902$	1.3
Acetone	$\frac{6.6}{93.4} = 0.0706$	$\frac{2.195}{45.7} = 0.0480$	1.5
Essigsäureäthylester	$\frac{1.9}{98.1} = 0.019$	$\frac{0.3106}{26.23} = 0.0118$	1.6
Äthylnitrat	$\frac{1.1}{98.9} = 0.011$	$\frac{0.194}{33.24} = 0.00583$	1.7
Nitrobenzol	$\frac{1.0}{99.0} = 0.0101$	$\frac{0.227}{35.80} = 0.00643$	1.6
		Mittelwert	1.6

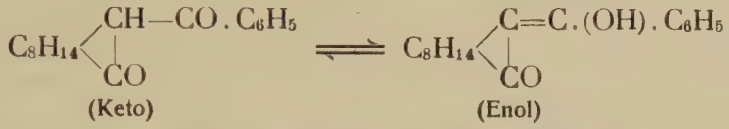
Vgl. auch entsprechende Tabellen in Ann. 377 S. 140 (1910). (Wegen des Einflusses der Versuchsfehler auf die Konstanten vergleiche den experimentellen Teil.)

Auch hier sieht man, daſs das Van't-Hoff-Dimrothsche Gesetz vollständig bestätigt wird.

Doch sind alle diese Triazol-Verbindungen, obwohl man zuerst dachte, sie seien Keto-Enol-Desmotrope, ziemlich komplizierte Isomere und es schien daher nicht ohne Wert, das Gesetz auch für den Fall von einfacher Keto-Enol-Desmotropie zu bestätigen.

Zu diesem Zwecke wurde Benzoyl-Camphor[21]) genommen und die Löslichkeiten und Gleichgewichte desselben in sechs Lösungsmitteln bei 0° C. gemessen.

Benzoyl-Camphor bewies sich als sehr geeignet, weil die beiden Formen leicht völlig rein zu erhalten sind und sich nicht gar zu schnell wechselseitig umlagern.



Die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

Berechnung der Van't-Hoff-Dimrothschen Konstanten für Benzoyl-Camphor bei 0° C.

Lösungsmittel	$\frac{C_e}{C_k}$	$\frac{L_e}{L_k}$	$G = \frac{C_e}{C_k} \cdot \frac{L_k}{L_e}$
Äther	$\frac{86.4}{13.6} = 6.35$	$\frac{12.86}{2.012} = 6.39$	0.99
Essigsäureäthylester	$\frac{66.5}{33.5} = 1.98$	$\frac{12.79}{7.05} = 1.81$	1.09
Äthylalkohol	$\frac{62.6}{37.4} = 1.67$	$\frac{2.06}{1.31} = 1.57$	1.06
Methylalkohol	$\frac{46.5}{53.5} = 0.869$	$\frac{1.52}{1.99} = 0.764$	1.14
Aceton	$\frac{46.0}{54.0} = 0.852$	$\frac{11.69}{14.53} = 0.804$	1.05
		Mittelwert	1.06

Wieder sind die Resultate in vollständigem Einklang mit dem Gesetz. (Die Schwankungen in den Werten von G sind durch Versuchsfehler verursacht, welche verhältnismäfsig grofs wurden wegen der Schnelligkeit, mit welcher die eine Form sich in die andere umwandelt und wegen der damit verbundenen Schwierigkeit, genaue Löslichkeitsbestimmungen auszuführen.)

Da nun die Gleichgewichtskonstante nichts anderes ist, als das Verhältnis der beiden Umlagerungsgeschwindigkeiten, so müssen notwendigerweise, da das Lösungsmittel das Gleichgewicht beein-

21) Forster, Journ. chem. Soc. 80, 987 (1901).

flufst, auch die Umlagerungsgeschwindigkeiten vom Lösungsmittel abhängen. Infolgedessen war es von gröfstem Interesse zu erforschen, ob irgend ein einfacher Zusammenhang zwischen der Löslichkeit einer Form und deren Umlagerungsgeschwindigkeit vorhanden war.

Dimroth fand, dafs solch ein Zusammenhang tatsächlich existiert, und zwar dafs die Umlagerungsgeschwindigkeit der Löslichkeit der sich umwandelnden Substanzen umgekehrt proportional ist. Aber nach v. Halban[22]) soll diese Geschwindigkeit nicht der Löslichkeit der sich umwandelnden Form umgekehrt proportional sein, sondern der Löslichkeit der entstehenden Form direkt proportional.

Obwohl die oben erwähnten Tabellen[23]) zeigen, dafs diese Theorie kaum mit den Tatsachen im Einklang steht, wurde auch die Umlagerungsgeschwindigkeit von 1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester und seine Löslichkeit in verschiedenen Medien untersucht.

Aus der folgenden Tabelle kann man leicht sehen, dafs ein direkter Parallelismus zwischen der Löslichkeit der sauren Form und der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstante besteht, und zwar, dafs die beiden zueinander umgekehrt proportional sind, aber dafs zwischen Umlagerungsgeschwindigkeit der sauren Form und Löslichkeit der neutralen Form kein solcher Zusammenhang vorhanden ist.

(Zum Vergleich stehen auch unten die entsprechenden Werte für die Phenyltriazol-Verbindung (Ann. 377,131 [1910]).

1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester. (Mason.)

Lösungsmittel	DE.[24])	k. (50°)	Löslichkeit (in g pro 1000 g Lösungsmittel) S-Form (50°)	N-Form 18°	$h.10^2$ (= $k.L_s.10^2$)
Methylalkohol	35.4	0.000119	231.9	496.0	2.76
Benzylalkohol	16.3	0.000278	111.2	506.4	3.09
Aceton	25.0	0.00136	53.74	457.0	7.31
Essigsäureester	6.1	0.0066	9.193	262.3	6.07
Nitrobenzol	34.0	0.00729	8.131	358.0	5.93
Äthylnitrat	19.6	0.00886	5.77	332.4	5.11

22) Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 129 (1910).
23) Ann. 377, 127 (1910).
24) Nach Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 232 (1906).

1-Phenyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester. (Schneider.)

Lösungsmittel	DE[24])	k_1 (10°)	Löslichkeit bei 10° (g pro Liter) Aciester	Neutralester	h_1 (=k_1. Löslichkeit Aciester)
Methylalkohol	35.4	0.00053	218	34.4	0.116
Äthylalkohol	26.0	0.00103	97.7	29.1	0.101
Benzylalkohol	16.3	0.0011	90	222	0.099
Acetonitril	36.4	0.0047	41.5	194	0.195
Aceton	25.0	0.00527	56.5	206	0.298
Ameisensäureäthylester	9.1	0.00828	23.3	257	0.193
Chloroform	5	0.0211	8.8	572	0.186
Essigsäureäthylester	6.1	0.0267	12	194	0.320
Nitrobenzol	34.0	0.046	6.5	346	0.299
Äthylnitrat	19.6	0.055	3.2	317	0.176

Obwohl beide Reihen von „Konstanten" ziemlich grofse Schwankungen zeigen, mufs man in Betracht ziehen, dafs die Versuchsfehler unter Umständen recht grofs sein können, oder besser gesagt, einen ungebührlichen Einflufs auf die erhaltenen Konstanten ausüben können.

Doch scheinen die gebrauchten Lösungsmittel in zwei Reihen zu stehen, je nachdem sie Alkohole oder nicht hydroxylhaltige Verbindungen sind. Mehr läfst sich einstweilen darüber nicht sagen. Es bleibt die Aufgabe bestehen, eine Substanz zu finden, in welcher die Bedingungen etwas günstiger sind, um die Versuchsfehler mehr auszuschalten.

Der Einflufs des Lösungsmittels auf Reaktionsgeschwindigkeit, ohne Rücksicht auf die Tatsache, ob der Vorgang reversibel war oder nicht, ist bis jetzt verhältnismäfsig wenig untersucht worden.

Menschutkin[25]) führte eine Untersuchung über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Triäthylamin und Alkyliodiden in verschiedenen Lösungsmitteln aus. Seine Hauptergebnisse waren folgende:

1. Sauerstoffhaltige Medien (Alkohol, Ester usw.) beschleunigen die Reaktion.

---

24) Nach Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 232 (1906).

25) Zeitschr. f. phys. Chem. I, 611, (1887); VI, 41 (1890).

2. In homologen Reihen läuft die Reaktion um so langsamer, je gröfser das Mol.-Gewicht des betreffenden Mediums ist.
3. Doppelbindungen beschleunigen die Reaktion.
4. Chlor-Verbindungen üben einen gröfseren Einfluſs auf die Geschwindigkeit aus als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe.
5. Ein gewisser Parallelismus zwischen der elektrischen Leitfähigkeit (d. h. ihrer Dielektrizitätskonstante) und ihrem Einfluſs auf die Reaktionsgeschwindigkeit schien vorhanden zu sein.

Brühl[26]) schreibt in seiner schon erwähnten Arbeit über die Mesityloxydoxalsäureester von dem zweifachen Einfluſs der Lösungsmittel auf chemische Vorgänge, erstens dem chemischen Einfluſs, zweitens dem mehr physikalischen oder mechanischen Einfluſs: „Man kann hierbei drei Arten von Medien unterscheiden. Zur ersten, von auſserordentlich geringer chemischer Aktivität, gehört das Chloroform, zur zweiten das Benzol, der Schwefelkohlenstoff usw., welche erheblich stärker, aber immer noch recht langsam wirken, und zur dritten der Methyl- und Äthylalkohol, durch welche die Ketisierung des gelösten Enols verhältnismäſsig sehr schnell erfolgt. . . . Der Zusammenhang zwischen der tautomerisierenden Kraft der Lösungsmittel und ihrer dissociierenden und dielektrischen Kraft hat sich durchaus bestätigt gefunden.“ Nach seiner Ansicht ist Tautomerie auch durch eine intermediäre Ionisation der gelösten Enolform hervorgerufen, deren Gröfse durch die „mediale Energie“ des Lösungsmittels bestimmt ist, so daſs von dieser „Medialenergie“ die Umlagerungsgeschwindigkeit abhängt.

Brühls Definition von „Medialenergie“ gibt man am besten in seinen eigenen Worten: „Mediale Energie ist diejenige Energie der Lösungsmittel, durch welche die Aggregatspaltung, die dielektrische Scheidung und die damit zusammenhängende Tautomerisation und Ionisation bewirkt wird, Vorgänge, die meiner Auffassung nach hauptsächlich durch die residualen oder Supplementäraffinitäten der betreffenden Medien vermittelt oder ausgelöst werden.“

Wir wissen, daſs Lösungsmittel nicht nur als Vacuum wirken, sondern auch unter gewisser Veränderung des Energiegehaltes wirken, und dieser Energiegehalt variiert von einem Lösungsmittel zum andern, aber bis jetzt ist es weder gelungen, diese „Medialenergie“ zu definieren, noch zu erklären.

26) Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 1 (1899).

Das Endergebnis also von diesen Betrachtungen ist, daſs Brühl einen neuen Begriff, um alle Eigenschaften einer Flüssigkeit — wie Dielektrizitätskonstante, Viskosität usw. — zusammenzufassen, eingeführt hat, ohne jedoch den experimentellen Beweis zu bringen, daſs zwischen diesen Eigenschaften tatsächlich einfache Beziehungen existieren.

v. Halban[27]) hat den Einfluſs der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Triethylsulfinbromid untersucht, aber eine Diskussion der Resultate zeigte keinen einfachen Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und irgendeiner physikalischen Konstante des Lösungsmittels; aber, wie er schreibt, ist solch ein Zusammenhang nur dann zu erwarten, wenn es uns möglich wäre, den gleichgewichtsverschiebenden und den rein kinetischen Einfluſs des Lösungsmittels voneinander zu trennen. Er erwähnte die Arbeit von Walden,[28]) welcher einen Teil der schon vor einigen Jahren von Menschutkin ausgeführten Arbeit über die Bildungsgeschwindigkeit von Tetraäthylammoniumjodid wiederholte und fand, daſs diese Geschwindigkeit der Löslichkeit der entstehenden Verbindung proportional war.

v. Halban zeigte ferner, daſs das Resultat nicht im Widerspruch steht mit dem Van't-Hoffschen Satz über die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Löslichkeit.

Die Resultate aber von Dimroth und Schneider und meine eigenen Resultate stimmen mit dieser Theorie nicht überein, so daſs der Gesichtspunkt v. Halbans jedenfalls für die Triazolreihe unrichtig erscheint.

Von anderen Untersuchungen über dieses Gebiet dürfen wir jene von Tubanot[29]) über die Geschwindigkeit der Inversion von Menthone in verschiedenen Lösungsmitteln erwähnen. Tubanot gab als seine Auffassung, daſs diese Geschwindigkeiten keine Beziehung zu irgendeiner anderen Eigenschaft der Lösungsmittel haben.

Die Untersuchungen von Patterson und Montgomery[30]) waren auch auf dasselbe Ziel gerichtet, aber auch die Versuchsmethode und die Tatsache, daſs die Geschwindigkeitskonstanten unmittelbar von dem Vorhandensein von katalytischen Verunreinigungen abhängig waren, geben den Resultaten nicht viel mehr als

27) Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 129.
28) Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 633 (1908).
29) Ann. 377, 284 (1910).
30) Journ. Chem. Soc. 26 (1912).

qualitativen Wert. Immerhin bleiben die Resultate mehr oder weniger mit jenen von Menschutkin in Einklang.

Zurzeit also besteht einerseits eine gewisse Neigung, die Dielektrizitätskonstante einer Flüssigkeit mit ihrem Einfluſs auf chemische Gleichgewichte in Beziehung zu bringen, und anderseits ist der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Gleichgewicht exakt nachgewiesen.

Es liegt daher die Frage nahe, ob das Lösungsvermögen eines Solvens in irgendeiner Beziehung zu der Dielektrizitätskonstante steht. Zuweilen scheint dies wohl zuzutreffen, aber schon die Unmöglichkeit, anzugeben, bei welcher Temperatur die Löslichkeiten gemessen werden müſsten, um wirklich vergleichbar zu sein, läſst die Schwierigkeiten erkennen, die stets entstehen müssen, wenn es sich darum handelt, Löslichkeit mit irgendeiner physikalischen Eigenschaft des Lösungsmittels in Beziehung zu setzen.

Hierbei sei erwähnt, daſs Walden[31]) schon gezeigt hat, daſs im Falle von Tetraäthylammoniumjodid die Löslichkeit um so gröſser war, je mehr die Moleküle des Lösungsmittels associiert waren. Später drückte Walden diese Beziehung[32]) zwischen Löslichkeit und Dielektrizitätskonstante für Tetraäthylammoniumjodid in verschiedenen Lösungsmitteln mathematisch aus:

$$\frac{D}{\sqrt[3]{L}} = \text{Konstante}$$

(D = Dielektrizitätskonstante; L = Löslichkeit)

ob aber solch eine Regel allgemein gültig ist, kann man bis jetzt nicht sagen.

Zusammenfassung der Resultate.

Diese Untersuchung hat in allen wesentlichen Punkten die vorhergehende Arbeit von Dimroth und Schneider über den Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Gleichgewicht bestätigt, und auch in einem Fall von Keto-Enol-Desmotropie als richtig erwiesen. Ferner wurde ein weiteres Beispiel aufgefaſst, bei welchem die Reaktionsgeschwindigkeit in verschiedenen Solventien annähernd umgekehrt proportional der Löslichkeit des reagierenden Stoffes ist.

---

31) Zeitschr. f. phys. Chem. 55, 683 (1906).
32) Zeitschr. f. phys. Chem. 59, 385 (1907).

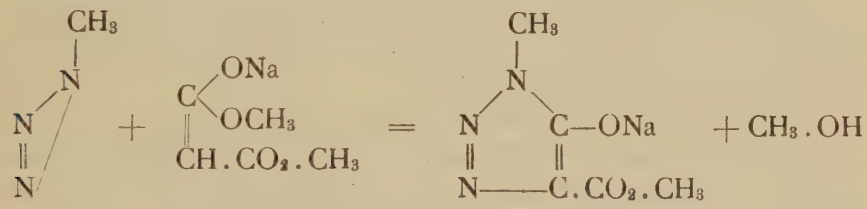
II. Experimenteller Teil.

1.

1. Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester.

1. a) Präparatives.

1. Saure Form. Nach der Methode von O. Dimroth und F. Hefs[33]) durch Condensation von Methylazide und Malonsäuremethylester nach der Gleichung



bekommt man aus 16 g Natriumazid und 20 g Malonsäuremethylester eine Ausbeute von nur 5 g, entsprechend ungefähr 15% der Theorie (auf NaN_3 berechnet). Um eine bessere Ausbeute zu erhalten, wurde die Darstellungsmethode folgenderweise geändert: (Die Methode ist ziemlich ausführlich beschrieben, weil es sich gezeigt hat, dafs die Ausbeute von verschiedenen Kleinigkeiten sehr abhängig war.)

4.4 g metallisches Natrium wurden in möglichst wenig absolutem Methylalkohol gelöst und die abgekühlte Flüssigkeit durch ein Trichterrohr in ein etwa 25 mm breites und 150 cm langes Einschmelzrohr gegossen, dann wurden 25 g Malonsäuremethylester zugegeben. Das Gemisch wurde allmählich fest und wurde tüchtig umgerührt, bis endlich ein dicker Brei entstand. Das gut verkorkte Rohr wurde dann 1 Stunde in Eis stehen gelassen, darauf wurde der halbfeste Inhalt wieder umgerührt, um die Bildung grofser Klumpen möglichst zu vermeiden.

33) Ann. d. Chem. 364, 222 (1908); F. Hefs, Dissert. München 1909.

Das Ende des Rohres wurde im Gebläse zu einem dickwandigen, ungefähr 5 mm breiten Rohr ausgezogen, um das notwendige Zuschmelzen nachher zu erleichtern, da wegen der Flüchtigkeit und explosiven Natur des Methylazides das Zuschmelzen sonst ziemliche Schwierigkeiten bereitet.

Eine Lösung von 15 g Natriumazid in 200 ccm Wasser wurde hergestellt, einige Tropfen Methylorangelösung zugegeben, und diese Lösung in einen Halbliter-Rundkolben gefüllt, welcher mit zwei Tropftrichtern und einem aufrechten, kleinen Kühler versehen wurde. Das Ableitungsrohr war mit einem, mit Chlorcalcium und Natronkalk gefüllten U-Rohr verbunden, von welchem ein Rohr zum Boden eines kleinen Kolbens führte. Der Kolben wurde mit Methylalkohol gefüllt, gewogen und in einer Kältemischung gekühlt. Der eine Tropftrichter wurde mit 70 g Methylsulfat beschickt und der zweite mit Natronlauge.

Die Natriumazidlösung wurde auf dem Dampfbad erhitzt (man vermeide alle freien Flammen!), das Methylsulfat langsam zugetropft und die entwickelten Methylazide in dem obenerwähnten, vorgekühlten Methylalkohol condensiert.

Nach einiger Zeit wurde die Natronlauge langsam zugetropft, um die Natriumazidlösung schwach alkalisch zu halten. Nach 1 bis 2 Stunden wurde der gewogene Kolben von Zeit zu Zeit wieder gewogen; sobald das Gewicht des condensierten Methylazids 11 bis 13 g erreichte, wurde der Versuch unterbrochen. Die so erhaltene Methylazidlösung wurde dann zu dem in Kältemischung stehenden Natriummalonsäureester mittels eines langen, feinausgezogenen Trichterrohres zugegeben, letzteres entfernt und etwas Luft in das Einschmelzrohr eingeblasen, um die sonst leicht entzündlichen Methylazid-Dämpfe möglichst wegzuschaffen. Das Rohr wurde dann, ohne aus der Kältemischung entfernt zu werden, schnell zugeschmolzen.

Unter Berücksichtigung dieser Vorsichtsmafsregeln wurde bei dem Zuschmelzen keine Schwierigkeit gefunden.

Das Rohr wurde danach tüchtig geschüttelt und im Wasserbad auf 100° C. 6 Stunden erhitzt.

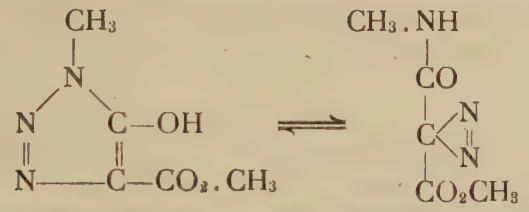
Der gesamte Rohrinhalt wurde in einer grofsen Schale im Exsikkator über conz. Schwefelsäure bei einem Druck von 200 mm Hg verdunstet. Nach 1 oder 2 Tagen wurde der Inhalt zu einer festen grünlichen Masse umgewandelt, welche mit einem Überschufs verdünnter Salzsäure behandelt, sich unter Kohlensäureentwicklung zu

einer klaren braunen Lösung löst. Diese Lösung wurde über Ätzkali im Exsikkator abgedampft und die so entstandene Kristallmasse von Kochsalz und 1-methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester wurde dann zweimal mit 30 ccm siedendem Äthylalkohol behandelt, das ungelöste Kochsalz abfiltriert und das Filtrat stehen gelassen. Beim Erkalten kristallisierte der Ester aus und wurde durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten als weifse Kristalle vom Schmelzpunkt 136° C.

Aus den Mutterlaugen erhält man durch Abdampfen, Extraktion des braunen Rückstandes mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure (in welcher die braunen Verunreinigungen sehr leicht löslich waren) noch einige Gramm Ester.

Gesamtausbeute 17 g = 50% Theorie (auf NaN_3 berechnet).

2. Neutrale Form. (Methylamide des Diazomalonsäuremethylesters.) Durch einfaches Schmelzen der sauren Form findet eine Umwandlung bis zu 95% in die neutrale Form statt.



saure Form (5%) neutrale Form (95%)

Um also die neutrale Form zu gewinnen, wurden 5 g saure Form in einem Kölbchen im Ölbad auf 140° erhitzt, bis alles zu einer klaren gelben Flüssigkeit zusammengeschmolzen war; nach weiterem 10 Minuten langem Erhitzen (man liefs die Temperatur nicht höher als 140° steigen, sonst tritt leicht Zersetzung unter Verpuffung ein) wurde der Inhalt des Kölbchens in einigen Kubikzentimeter Wasser heifs gelöst, nötigenfalls wurde etwas Tierkohle zugefügt und abfiltriert und nach 24 Stunden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und im Exsikkator getrocknet.

Schmelzpunkt 75°. Ausbeute 4—4½ g.

1. b) Bestimmung des Dissociationsgrades des 1-Methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester nach der Indikatorenmethode.[34])

Eine $N/_{100}$-Lösung des Esters in Leitfähigkeitswasser gab denselben Farbenumschlag mit Indikatoren (Tropaeolin 00) wie 0.4 ccm

34) Friedenthal, Zeitschr. für Elektrochemie 10, 114 (1904); Salm, Zeitschr. f. phys. Chem. 57, 471 (1907).

$N/_{10}$ HCl auf 10 ccm verdünnt, welche also 4×10^{-3} Normal für Wasserstoffion ist.

Der Grad der Dissociation ist also

$$\alpha = \frac{4 \times 10^{-3}}{10^{-2}} = 0.4$$

In ähnlicher Weise gaben andere Versuche folgende Resultate:

Konzentr. der Säure	Indikator	Konzentr. der H. ion	α	k (diss. Konst.)
10^{-2}	Tropaeolin 00	4.10^{-3}	0.4	2.6×10^{-3}
5.10^{-3}	„	2.10^{-3}	0.4	1.3×10^{-3}
2.10^{-3}	Dimethylorange	$1.5.10^{-3}$	0.75	4.5×10^{-3}
			Mittelwert	2.8×10^{-3}

Ein Vergleich mit den Phenyltriazolcarbonsäureestern zeigt also eine Abschwächung der Dissociation, die Säure ist aber immerhin noch genügend stark, um mit $KJ + KJO_3$ titriert zu werden.

1. c) Gleichgewichtsbestimmungen.

Weil die saure Form eine ziemlich starke Säure ist, konnte man sie leicht mittels Kaliumjodid und Jodat bestimmen, indem man das in Freiheit gesetzte Jod durch Natriumthiosulfat bestimmt.

Genauigkeit. In wässeriger Lösung war die Methode ebenso genau als irgendeine gewöhnliche analytische Methode, nämlich bis 0.2%; doch bei Anwendung solcher Lösungsmittel wie Nitrobenzol, die leicht mit Wasser Emulsionen gaben, war es viel schwerer, den Endpunkt genau zu bestimmen; infolgedessen wurde in solchen Fällen eine gröfsere Menge (bis 0.5 g) Substanz genommen und alle Vorsichtsmafsregeln (wie Auskochen des destillierten Wassers wegen CO_2-Inhalts) beachtet. Auf diese Weise wurden gewöhnlich innerhalb der obigen Genauigkeitsgrenze befriedigende Resultate erzielt.

Methode: Genau abgewogene Mengen der Substanz wurden im Rohr mit 10—20 ccm des Lösungsmittels eingeschmolzen und das Rohr danach in ein Thermostat gestellt. Von Zeit zu Zeit wurden zwei Rohre — je eines am Anfang Keto und eines Enol enthaltend — herausgenommen, schnell gekühlt, geöffnet und der Rohrinhalt in eine Lösung von Kaliumjodid und Jodat, die sich in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche befanden, gegossen. Es wurde tüchtig geschüt-

telt, das in Freiheit gesetzte Jod mit ungefähr $N/_{50}$-Thiosulfat titriert und der Enolgehalt des betreffenden Rohres berechnet.

Der Versuch wurde fortgesetzt, bis sich endlich zeigte, dafs Gleichgewicht sich eingestellt hatte.

Eine gewisse Schwierigkeit bot sich, indem sich durch zu langes Erhitzen die neutrale Form allmählich zu sauerreagierenden Substanzen zersetzt, die langsam mit der Titrierungsflüssigkeit reagieren unter Hervorrufen einer Nachfärbung. Infolgedessen wurden solche Bestimmungen, die eine grofse Nachfärbung zeigten, einfach verworfen.

Einfluſs der Konzentration. Während dieser Arbeit publizierte Hantzsch[35]) eine Untersuchung, die andeutete, dafs die Konzentration einen sehr erheblichen Einfluſs auf das Gleichgewicht ausübte. Um festzustellen, ob dieser Einfluſs grofs genug war, um beträchtliche Fehler in meinen Arbeiten zu verursachen, sind einige Versuche gemacht worden über den Einfluſs der Konzentration auf Gleichgewicht in der Triazol-Reihe.

Die Resultate (siehe Anhang) zeigten, dafs in Lösungen, die weniger als 5% (in Nitrobenzol) bzw. 10% (in Methylalkohol) Substanz enthalten, die Konzentration keinen Einfluſs auf das Gleichgewicht ausübte. Da in den Gleichgewichtsbestimmungen die Konzentrationen immer kleiner waren als 5%, bleibt die Konzentration ohne Einfluſs auf die Genauigkeit der Bestimmungen.

Reinigung der Lösungsmittel.

Methylalkohol „rein acetonfrei“ von metall. Calcium abdestilliert.

Aceton „Kahlbaum“ getrocknet mit Calciumchlorid und fraktioniert.

Äthylnitrat mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

Äthylacetat mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

Nitrobenzol. Reines Nitrobenzol mit Calciumchlorid getrocknet und fraktioniert.

Benzylalkohol aus Benzaldehyd, von letzterem mit Natriumbisulfitlösung gereinigt, getrocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat und fraktioniert.

---

35) Ber. 44, 1771 (1911).

Gleichgewichtsbestimmungen.

1. In Methylalkohol.

a) Bei 50° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.2986	s.	36 Tage	0.0524	17.54
0.3624	s.	36 „	0.0640	17.65
0.3240	n.	36 „	0.0578	17.85
0.3203	s.	47 „	0.0564	17.60
0.2940	n.	47 „	0.0511	17.40
			Mittelwert	17.61

b) Bei 75° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.2744	s.	94 Stunden	0.0352	12.86
0.1580	s.	94 „	0.0201	12.75
0.1772	n.	94 „	0.0224	12.64
0.1933	n.	94 „	0.0248	12.85
			Mittelwert	12.78

c) Bei 97° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.3136	s.	48 Stunden	0.0285	9.10*)
0.1746	s.	47 „	0.0159	9.10
0.1566	s.	47 „	0.0141	9.03
0.2640	s.	18 „	0.0239	9.07
0.3132	n.	48 „	0.0291	9.30*)
			Mittelwert	9.12

d) Bei 18° C. durch Extrapolation 23.4% s. Form.

2. In Benzylalkohol.

a) Bei 50° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.1719	s.	40 Tage	0.123	7.73
0.1900	n.	40 „	0.0146	7.70
			Mittelwert	7.72

b) Bei 74° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.3686	s.	15 Stunden	0.0215	5.82
0.3002	n.	15 „	0.0173	5.77
			Mittelwert	5.80

*) zeigten ziemlich starke Nachfärbung.

c) Bei 98° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.3264	s.	—	0.0141	4.33
0.3462	n.	—	0.0147	4.24
			Mittelwert	4.29

d) Bei 18° C. durch Extrapolation 10.4% s. Form.

3. In Aceton.

a) Bei 50° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.2036	s.	40 Tage	0.0103	5.04
0.1432	s.	40 „	0.00746	5.21
0,3226	s.	8 „	0.0158	4.91
0.1332	n.	40 „	0.0065	4.92
0.4394	n.	8 „	0.0235	5.35
			Mittelwert	5.08

b) Bei 75° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.4088	s.	23 Stunden	0.0160	3.92
0.3042	n.	—	0.0116	3.80
			Mittelwert	3.89

c) Bei 97° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.3088	s.	6 Stunden	0.00891	2.89
0.3084	n.	6 „	0.00908	2.94
			Mittelwert	2.92

d) Bei 18° C. durch Extrapolation 6.6% saure Form.

4. In Essigsäureäthylester.

a) Bei 50° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.2950	s.	4 Tage	0.00490	1.66
0.3208	s.	5 „	0.00623	1.94
0.3880	n.	1 Tag	0.00716	1.84
0.3698	n.	4 Tage	0.00679	1.84
0.3410	n.	5 „	0.00606	1.78
			Mittelwert	1.81

b) Bei 98° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.4590	s.	—	0.00726	1.58
0.2754	n.	—	0.00403	1.46
			Mittelwert	1.52

c) Bei 18° C. durch Extrapolation 1.9% s. Form.

5. In Äthylnitrat.

a) Bei 50° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.3858	s.	5 Tage	0.00404	1.05
0.2392	s.	7 „	0.00286	1.19
0.4852	n.	5 „	0.00504	1.04
			Mittelwert	1.09

b) Bei 18° C.: 1.1% s. Form.

(Wegen der gefährlichen Natur dieses Lösungsmittels wurden keine Gleichgewichtsbestimmungen bei höheren Temperaturen vorgenommen, aber durch Vergleich mit den Gleichgewichten in anderen Lösungsmitteln [z. B. Nitrobenzol] ist es sicher, dafs in Fällen wie diesem, wo das Gleichgewicht stark nach der Ketoform verschoben ist, Temperaturunterschiede einen sehr kleinen Einfluſs auf dasselbe ausüben und darf also vernachlässigt werden. Wir dürfen also annehmen, dafs auch bei 18° ungefähr 1.1% s. Form vorhanden ist.)

6. In Nitrobenzol.

a) Bei 50° C.:[36])

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.3664	n.	9 Tage	0.00333	0.91
0.4724	n.	12 „	0.00472	1.00
0.4310	s.	9 „	0.00416	0.96
0.4476	s.	12 „	0.00482	1.07
			Mittelwert	0.99

36) Einige früher gemachte Versuche ergaben schwankende Werte zwischen 0.36 bis 1.26 für das Gleichgewicht bei 50° C., sind aber wegen ihrer Unsicherheit hier nicht mitgeteilt.

b) Bei 97° C.:

Gew. Subst.	Form	Versuchsdauer	Gew. s. Form	% s. Form
0.2242	n.	1 Tag	0.00202	0.89
0.2260	s.	1 „	0.00202	0.89
			Mittelwert	0.89

c) Bei 18° C. durch Extrapolation 1.0% s. Form.

1. d) Geschwindigkeitsmessungen bei 50° C.

Die Konstanten wurden nach der für monomolekulare umkehrbare Reaktionen geltenden Formel berechnet,

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{t} \log \frac{\xi - a}{\xi - x},$$

wo K_1, K_2 die Reaktionskonstanten für direkte bzw. Gegenreaktion sind:

a = Titer (oder Konzentration) der sauren Form am Anfang des Versuchs,
x = Titer nach Zeit t,
ξ = Gleichgewichtstiter.

Bei den Versuchen mit Aceton wurde ungefähr 1 g saurer Form in 100 ccm bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und je 10 ccm im Glasrohre auspipettiert. Letztere wurden dann zugeschmolzen, in einen Thermostat bei 50° gestellt und von Zeit zu Zeit ein Rohr herausgenommen und der Inhalt bestimmt.

In den übrigen Fällen wurden ungefähr 100 ccm vorgewärmtes Lösungsmittel auf einige Gramme saure Form gegossen, geschüttelt und in eine Flasche mit Glasstopfen schnell abfiltriert. Sobald sich die Flüssigkeit auf 50° erwärmt hatte, wurden von Zeit zu Zeit je 10 ccm herauspipettiert und die Menge der sauren Form bestimmt, indem man die Lösung mit Kaliumjodid-Jodatlösung reagieren liefs.

Bei Nitrobenzol und Äthylnitrat kann, da ξ nur 1% von a entspricht, die Konstante nach der einfachen Formel für monomolekulare umkehrbare Reaktionen berechnet werden:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{(a - x)}.$$

Alle Geschwindigkeitsmessungen wurden bei 50° C. ausgeführt.

Geschwindigkeitsmessungen.

1. In Methylalkohol:

Zeit (Stunden)	% s. Form	$K_1 + K_2$
0	100.00	—
21.15	86.73	0.00360
39.15	76.39	0.00373
64.97	64.02	0.00382
111.88	46.97	0.00398
165.28	37.05	0.00377
401.72	19.97	0.00384
∞	17.61	—
	Mittelwert	0.00378

also pro Minute berechnet $= \frac{0.00375}{60} = 0.0000625$ (für $\log_{10}$)
und in log nat. $= 0.000144$

$$\left.\begin{aligned} \therefore K_1 &= 0.000119 \\ K_2 &= 0.0000256 \end{aligned}\right\}$$

2. In Benzylalkohol:

Zeit (Minuten)	Titer	$K_1 + K_2$
0	25,15	—
60	24.45	[0.000221][37]
356	22.82	0.000129
1350	17.38	0.000131
1584	16.34	0.000131
1811	15.37	0.000131
2890	11.58	0.000132
∞ (berechnet)	1.94	—
	Mittelwert	0.000131

für $\log_e$ berechnet $K_1 + K_2 = 0.000301$

$$\left.\begin{aligned} K_1 &= 0.000278 \\ K_2 &= 0.0000232 \end{aligned}\right\}$$

---

37) Wegen der Gröfse der Versuchsfelder nicht mitgerechnet.

3. In Aceton:

Zeit (Minuten)	Titer	$K_1 + K_2$
0	18.90	—
70	17.41	[0.000539]
252	13.49	0.000620
338	12.17	0.000605
420	10.75	0.000628
1512	3.05	0.000622
1690	2.47	0.000642
∞	1.00	—
	Mittelwert	0.000623 für $\log_{10}$

für $\log_e = 0.00143$ $\therefore K_1 = 0.00136$
$K_2 = 0.0000722$

4. In Essigsäureäthylester:

Zeit (Minuten)	Titer	$K_1 + K_2$
0	—	—
20	20.71	0.00297
40	17.89	0.00311
60	15.70	0.00304
80	13.98	0.00294
110	11.70	0.00295
140	9.99	0.00276
170	8.53	0.00270
∞	0.43	—
	Mittelwert	0.00292

und für $\log_e = 0.006724$ $\therefore K_1 = 0.006602$
$K_2 = 0.000122$

5. In Äthylnitrat:

Zeit (Minuten)	Titer	$K_1 + K_2$
0	8.78	—
38	6.10	0.0041
49	5.74	0.0037
68	4.63	0.0040
97	3.68	0.0038
123	2.83	0.0040
148	2.23	0.0039
	Mittelwert	0.0039

oder für $\log_e = 0.00897$ $\therefore K_1 = 0.00886$
$K_2 = 0.000107$

6. In Nitrobenzol:

Zeit (Minuten)	Titer	$K_1 + K_2$
0	19.50	—
98	9.06	0.0033
173	5.13	0.0033
338	1.75	0.0031
	Mittelwert	0.0032

oder für $\log_e = 0.00736$

$\therefore K_1 = 0.00729$ }

$K_2 = 0.000072$ }

1. e) Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeitsbestimmungen der sauren Form wurden nach der Methode von Goldschmidt[38]) ausgeführt (vgl. auch Schneider[39]), nach welcher Lösungsmittel und Substanz für eine bestimmte Zeit zusammengerührt wurden, die gesättigte Lösung abfiltriert, gewogen und das Gewicht der gelösten Substanzen entweder durch Abdampfen oder durch Titration bestimmt.

Bei jenen Lösungsmitteln, in welchen die saure Form sich sehr rasch umlagert bei 50° C. (es waren die meisten Löslichkeiten bei 50° C. bestimmt), mufste diese Umwandlung in Betracht gezogen werden, was bei den einzelnen Versuchen notiert ist.

Im Falle der Ketoform jedoch konnte man ihrer ungeheuer grofsen Löslichkeit wegen (25% bis 50%) nur auf Annäherungswerte hoffen, und die gebrauchte Methode war folgende:

Eine genau gewogene Menge der Ketoform wurde in ein kleines, mit einem Seitenrohr und Drahtrührer versehenes Reagensrohr getan, der ganze Apparat dann in einen Thermostat bei 18° gestellt und Lösungsmittel tropfweise zugegeben unter tüchtigem Umrühren bis zur vollständigen Lösung und das Gewicht des zugegebenen Lösungsmittels durch Wägung gemessen; dann wurde der Versuch wiederholt, nur mit dem Unterschied, dafs diesmal nur so viel Lösungsmittel zugegeben wurde, als nötig war, die Substanz fast, aber nicht ganz, vollständig zu lösen und der Mittelwert dieser zwei Versuche als die Löslichkeit genommen. Durch diese einfache Methode wurde eine Genauigkeit von einigen Prozent erreicht und zwar mit ganz kleinen Mengen der Substanz. Die Genauigkeit war ungefähr 4%, also für meinen Zweck vollständig genügend.

38) Zeitschr. f. phys. Chem. 17, 153 (1895).

39) Dissert. München 1910.

(NB. Alle Löslichkeiten sind in Gramm gelöster Substanz pro 100 g Lösungsmittel ausgedrückt. Substanz und Lösungsmittel verstehen sich in Gramm.)

Löslichkeitsbestimmungen.

1. In Methylalkohol.

Bei 50° C. Saure Form.

s. Form	Methylalk.	Löslichkeit
1.1466	4.9172	23.32
1.3571	5.8851	23.06
	Mittelwert	23.19

Bei 18° C. Saure Form.

s. Form	Methylalk.	Löslichkeit
0.3029	3.8722	7.82
0.3718	4.6856	7.93
	Mittelwert	7.88

Bei 18° C. Neutrale Form.

n. Form	Methylalk.	Löslichkeit
0.4183	0.8467	49.4
0.8663	1.7375	49.9
	Mittelwert	49.6

2. In Benzylalkohol.

Bei 50° C. Saure Form.

s. Form	Benzylalkohol	Löslichkeit
0.3455	3.1879	10.84
0.2424	2.1248	11.41
	Mittelwert	11.12

Bei 18° C. Saure Form.

s. Form	Benzylalkohol	Löslichkeit
0.2491	6.5346	3.81
0.2267	4.2561	5.33
	Mittelwert	4.57

Bei 18° C. Neutrale Form.

n. Form	Benzylalkohol	Löslichkeit
0.3118	0.6274	49.70
0.6178	1.1976	51.59
	Mittelwert	50.64

3. In Aceton.

Bei 50° C. Saure Form.

s Form	Aceton	Löslichkeit
0.3800	7.1360	5.325
0.3386	6.1412	5.484
0.2346	4.3705	5.314
		Mittelwert 5.374

Bei 18° C. Saure Form.

s. Form	Aceton	Löslichkeit
0.0645	2.9723	2.170
0.0641	2.8856	2.221
		Mittelwert 2.195

Bei 18° C. Neutrale Form.

n. Form	Aceton	Löslichkeit
0.3898	0.8248	47.2
0.3112	0.7032	44.2
		Mittelwert 45.7

4. In Essigsäureäthylester.

Bei 50° C. Saure Form.

s. Form	Ester	Löslichkeit
0.09328	10.1387	0.9201
0.08864	9.6492	0.9186
		Mittelwert 0.9193

Bei 18° C. Saure Form.

s. Form	Ester	Löslichkeit
0.04017	13.011	0.3097
0.04133	13.269	0.3115
		Mittelwert 0.3106

Bei 18° C. Neutrale Form.

n. Form	Ester	Löslichkeit
0.2382	0.902	26.41
0.4608	1.768	26.06
		Mittelwert 26.23

5. In Äthylnitrat.

Bei 50° C. Saure Form.

s. Form	Äthylnitrat	(Scheinb. Löslichk.)	Korrig. Löslichk.
0.07486	13.2540	(0.565)	0.571
0.04538	7.8686	(0.5766)	0.582
			Mittelwert 0.577

Wegen der Schnelligkeit der Umwandlung war es notwendig zu berechnen, wieviel saure Form umgewandelt wurde während der Zeit des Abfiltrierens. Die so korrigierten Löslichkeiten sind oben angegeben.

Bei 18° C. Saure Form.

s. Form	Äthylnitrat	Löslichkeit
0.02602	13.556	0.1920
0.02846	14.657	0.1941
0.02742	14.019	0.1957
		Mittelwert 0.1940

Bei 18° C. Neutrale Form.

n. Form	Äthylnitrat	Löslichkeit
0.6268	1.8672	33.57
0.3109	0.9446	32.91
		Mittelwert 33.24

6. In Nitrobenzol.

Bei 50° C. Saure Form.

s. Form	Nitrobenzol	(Scheinb. Löslichk.)	Korrig. Löslichk.
0.5741	7.2431	(0.7926)	0.8084
0.7295	9.0533	(0.8058)	0.8179
			Mittelwert 0.8131

(Löslichkeiten auch korrigiert wie im Falle des Äthylnitrats.)

Bei 18° C. Saure Form.

s. Form	Nitrobenzol	Löslichkeit
0.01595	7.111	0.224
0.04114	17.54	0.234
0,02765	12.03	0.229
0.02654	12.03	0.220
		Mittelwert 0.227

Bei 18° C. Neutrale Form.

n. Form	Nitrobenzol	Löslichkeit
0.4296	1.1715	36.60
0.7469	2.1347	34.99
		Mittelwert 35.80

1. f) Berechnung der Van't-Hoff-Dimrothschen Konstante für 1-methyl-5-oxytriazol-4-carbonsäuremethylester bei 18° C. (Gleichgewichte sind durch Extrapolation berechnet.)

Lösungsmittel	$\frac{C_s}{C_n}$	$\frac{L_s}{L_n}$	$G = \frac{C_s}{C_n} \cdot \frac{L_n}{L_s}$
Methylalkohol	$\frac{23.4}{76.6} = 0.305$	$\frac{7.88}{49.6} = 0.158$	1.9
Benzylalkohol	$\frac{10.4}{89.6} = 0.116$	$\frac{4.57}{50.64} = 0.0902$	1.3
Aceton	$\frac{6.6}{93.4} = 0\,0706$	$\frac{2.195}{45.70} = 0.0480$	1.5
Essigsäureäthylester	$\frac{1.9}{98.1} = 0.019$	$\frac{0.3106}{26.23} = 0.0118$	1.6
Äthylnitrat	$\frac{1.1}{98.9} = 0.011$	$\frac{0.194}{33.24} = 0.00583$	1.7
Nitrobenzol	$\frac{1.0}{99.0} = 0.0101$	$\frac{0.227}{35.80} = 0.00643$	1.6
			Mittelwert 1.6

Obwohl die Werte von „G" nicht ganz konstant sind, mufs man bedenken, dafs wegen der Langsamkeit, mit der das Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur erreicht wurde, man von den Werten bei 98°, 75° und 50° bis 18° extrapolieren mufste, weil bei jener Temperatur sämtliche Bestimmungen der Löslichkeit der Ketoform ausgeführt wurden. (Löslichkeitsbestimmungen der neutralen Form bei höheren Temperaturen waren unmöglich wegen ihrer zu grofsen Löslichkeit; z. B. in Benzylalkohol löst sich schon bei 18° ungefähr 50%.)

Aufserdem ist das Gesetz eigentlich nur ein Gesetz für „verdünnte Lösungen" und gültig nur bei kleineren Konzentrationen, so dafs man nicht erwarten darf, dafs es bei so grofsen Konzentrationen exakt gültig bleiben würde.

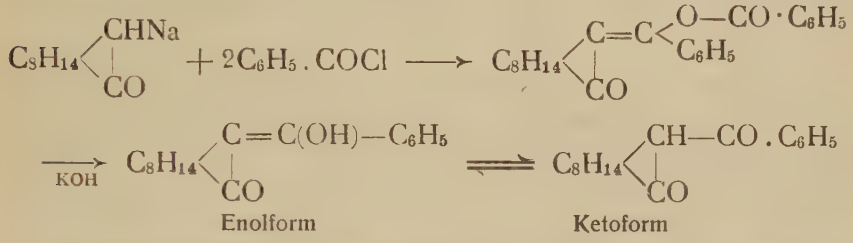
Endlich, weil das Gleichgewicht stark zugunsten der neutralen Form liegt (z. B. 1% s. Form in Nitrobenzol), ein kleiner Versuchsfehler beeinflufste den Wert der Konstanten in grofsem Mafse. Unter diesen Umständen sind also die Werte von „G" als ganz befriedigend zu betrachten.

Experimenteller Teil 2.

Benzoyl-Camphor.

2. a) Präparatives.

1. Enolform. Dargestellt nach der Methode von Forster[40]) durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumcamphor in Toluollösung. Der so entstehende Dibenzoylcamphor wurde hernach zu Enolbenzoylcamphor mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift.



Enolform Ketoform

Weil die Darstellung nach der oben erwähnten Vorschrift einige Schwierigkeiten darbietet, wurde die Methode etwas verändert. Befriedigende Resultate wurden nach folgender Methode erzielt: Der nach der Forsterschen Vorschrift gewonnene Natriumcamphor wurde in eine Pulverflasche (ca. 1 Liter) getan und mit einer Schicht Toluol bedeckt. Die Flasche wurde mit einem Kork versehen, durch welchen ein mit einer Turbine verbundener Rührer führte, wie auch ein Tropftrichter. Die Flasche wurde in eine Kältemischung gestellt und die berechnete Menge Benzoylchlorid tropfenweise während 2—3 Stunden zugegeben.

Es ist sehr notwendig, alle Feuchtigkeit von der Flasche fernzuhalten, sonst wird der Natriumcamphor sehr leicht und rasch angegriffen. Die Temperatur während des Versuchs wurde möglichst unter 0° gehalten. Die gallertartige Masse wurde danach 12 Stunden in Eis in gutgeschlossener Flasche stehen gelassen und dann nach der Forsterschen Vorschrift weiter behandelt.

Ausbeute 20% bis 25% (auf Benzoylchlorid berechnet).

Die Enol-Form wurde durch einfache Verseifung der Dibenzoylverbindung dargestellt. Die so gewonnenen tetraedrischen Kristalle waren immer — wie Forster schon bemerkt hat — etwas

---

40) Journ. Chem. Soc. 80 p. 987 (1901).

rosa gefärbt. Durch einfaches Umkristallisieren war es nicht möglich, farblose Kristalle zu bekommen. Dies gelingt jedoch, wenn man zu einer ätherischen Lösung ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure zugab und die Lösung verdunsten liefs. Die rote Verunreinigung hatte scheinbar basische Eigenschaften und blieb in der Mutterlauge zurück.

Schmelzpunkt 90—91°.

Keto-Form. Infolge der Leichtigkeit, mit der die Ketoform in Lösung, besonders beim Erwärmen, sich in das Gleichgewichtsgemisch umwandelt, erwies es sich als unmöglich, die Ketoform durch Umkristallisieren zu reinigen. Folgender Weg stellt eine bessere Darstellungsmethode dar:

10 g reine Enolform wurden mit 20 ccm Ameisensäure (sp. Gew. 1:2) während 3—4 Stunden in einem, mit eingeschliffenem Rückflufskühler versehenen Rundkolben gekocht. Die Flüssigkeit wurde heifs abfiltriert, abgekühlt und das kalte Filtrat in einen 100 ccm-Tropftrichter mit 50 ccm Gasolin gegossen, das Gemisch tüchtig umgeschüttelt und 10 Minuten stehen gelassen. Die Flüssigkeiten trennten sich in zwei Schichten, eine obere Gasolinschicht und eine untere Ameisensäureschicht. Die in Gasolin fast unlösliche Ketoform wurde als ein fein kristallinischer Niederschlag gefällt, indem die Enolform und die begleitende rote Verunreinigung in Gasolin sich leicht lösten. Der Niederschlag wurde dann dreimal mit frischem Gasolin gewaschen, abfiltriert, wieder mit Gasolin gespült, endlich mit Wasser gewaschen, bis der Geruch von Ameisensäure nicht mehr zu merken war und dann über Kaliumhydroxyd im Exsikkator getrocknet. Das so entstandene Kristallpulver war reine Ketoform. Weitere Reinigung war nicht notwendig, aufserdem machte sie ihr feinpulvriger Zustand für Löslichkeitsbestimmungen sehr geeignet.

Ausbeute 5 g = 50% Theorie.

Schmelzpunkt (ungefähr) 112°.

Nach Forster schmelzen beide Formen gegen 88° C. Diese Temperatur aber ist der Schmelzpunkt der Gleichgewichtsmischung, weil sich bei 80—90° die zwei Formen, selbst in festem Zustand, so leicht ineinander umwandeln, dafs der nach der gewöhnlichen Methode bestimmte Schmelzpunkt immer nur der sogen. „natürliche Schmelzpunkt“ ist.

Wenn man aber ein Schmelzpunktsrohr in das vorgewärmte Bad rasch eintaucht, bekommt man den richtigen Schmelzpunkt, obwohl eine grofse Genauigkeit nicht möglich ist.

2. b) Gleichgewichtsbestimmungen.

Ursprünglich wurde Benzoylcamphor für diese Untersuchung gewählt, da die zwei Formen sehr starkes Lichtdrehungsvermögen besitzen:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Enol} = +258^0 \\ \text{Keto} = +129^0\end{array}\right\} \text{in Äthylalkohol,}$$

und ich beabsichtigte, aus den Messungen der Drehung im Polarisationsapparat in verschiedenen Lösungsmitteln das Gleichgewicht und die Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen. Doch ergaben sich Schwierigkeiten, da die beiden Formen sich mit erheblicher Geschwindigkeit umlagern.

Man mufste also, um den Anfangswert der Polarisation der reinen Enol- und Keto-Form zu erhalten, extrapolieren. Eine solche Extrapolation konnte mit vollkommener Exaktheit erfolgen, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit der Umlagerung bestimmte. Aber dies liefs sich wegen des enormen Einflusses, welchen Spuren von Katalysatoren auf diese Geschwindigkeit ausüben, nicht durchführen. Infolgedessen sind die Extrapolationen nicht sehr zuverlässig.

Glücklicherweise ist während des Verlaufs der Untersuchung die von Herrn Dr. K. H. Meyer[41]) entdeckte Methode zur Bestimmung von Enolform durch Titration mit alkoholischer Bromlösung veröffentlicht worden, und diese Methode wurde auch für die Bestimmung von Enol-Benzoylcamphor verwendet und zeigte sich als durchaus befriedigend und viel bequemer in der Anwendung. In äthylalkoholischer Lösung konnte auch mit der polarimetrischen Methode mit grofser Genauigkeit eine Gleichgewichtsbestimmung ausgeführt werden, weil in diesem Solvens sich der Benzoylcamphor verhältnismäfsig langsam umlagert, z. B. für Enolform bei 22° C.

Zeit (Minuten)	[α]
5	4°.76
10	4°.74
15	4°.68
60	4°.37
100	4°.26

so dafs in diesem Fall der Anfangswert (4°.80) ziemlich genau war, und so ergab sich, dafs die Resultate der Titrations- mit der polarimetrischen Bestimmung völlig übereinstimmten.

41) Ann. 380 212 (1911).

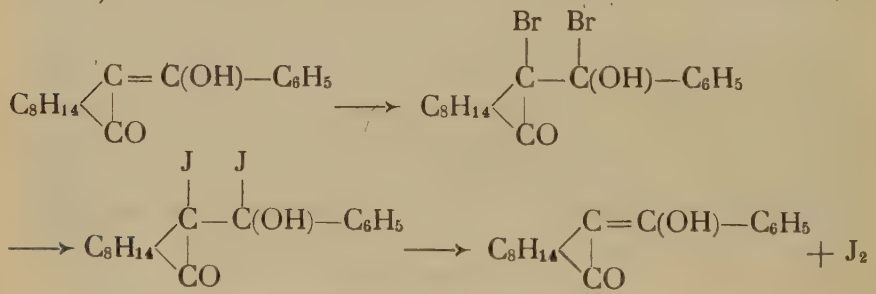
Aus den Rotationen berechnet bei 22° Enolform = 62.8%
Durch Titration bei 0° gefunden Enolform = 62.3%

(Der Einfluſs der Temperatur auf das Gleichgewicht bewies sich als verschwindend klein und darf daher vernachlässigt werden.)

Die Methode war folgende:

0.1 g bis 0.3 g Benzoylcamphor wurden in einer sorgfältig gereinigten 30 ccm-Flasche mit eingeschliffenem Stopfen in 10 oder 20 ccm des Lösungsmittels gelöst und ein Tröpfchen einer alkoholischen Piperidinlösung (um die Umwandlung zu beschleunigen) zugegeben. Die Lösung wurde dann 2—3 Tage in Eis stehen gelassen, um Gleichgewicht zu erreichen. Der Inhalt wurde dann in ungefähr 50 ccm 96proz. Alkohol gegossen, eine schwache, äthylalkoholische Bromlösung (5 Tropfen in 10 ccm) rasch unter Schütteln zugegeben, bis die Lösung dauernd schwach gelb blieb; 2 ccm einer 10proz. alkoholischen β-Naphthol-lösung wurden dann zugegeben, um den Überschuſs des Broms zu entfernen und endlich 10 ccm einer 10proz. wässerigen Kaliumjodidlösung.

Die Flüssigkeit wurde dann eine halbe Stunde lang am Rückfluſskühler erhitzt, gekühlt und sofort mit ungefähr $N/_{50}$-Thiosulfat titriert.[42])



Weil es unbequem war, mit gröſseren Mengen Substanz zu arbeiten, haben die Resultate eine Genauigkeit von nur ungefähr 0.5%. Im Fall von Äther übt dieser Fehler eine ziemlich groſse Wirkung auf den Wert der Konstante aus und man darf annehmen, daſs die in diesem Fall ziemlich niedrige Konstante auf einen zu kleinen Wert der Enolbestimmung zurückzuführen ist.

Die Lösung in Aceton ruft noch eine Schwierigkeit hervor, da dieses Lösungsmittel in der Hitze langsam mit Jod reagiert unter Bildung einer lockeren Jodverbindung.

---

42) cf. Ann. 380, 217 (1911).

Infolgedessen fand man, dafs bei der Titration immer eine mehr oder weniger starke Nachfärbung vorhanden war, wenn man aber die Lösung nochmals erhitzte und titrierte, und nötigenfalls die Bestimmungen noch einigemal wiederholte, wurden ziemlich gut übereinstimmende Resultate gewonnen.

Gleichgewichtsbestimmungen
bei 0° C.

	Gew. Enol	% Enol
1. In Äther:		
0.1494 g Keto	0.1302 g	87.12
0.1154 g Keto	0.0986 g	85.4
0.1404 g Enol	0.1226 g	87.3
0.1338 g Enol	0.1147 g	85.7
	Mittelwert	86.4% Enol.
2. In Essigsäureäthylester:		
	Gew. Enol	% Enol
0.2673 g Enol	0.1780 g	66.55
0.2408 g Keto	0.1597 g	66.32
0.3395 g Enol	0.2294 g	67.56
0.2906 g Keto	0.1894 g	65.17
	Mittelwert	66.50% Enol.
3. In Äthylalkohol:	Gew. Enol	% Enol
0.1406 g Keto	0.0874 g	62.19
0.0958 g Keto	0.0596 g	62.21
0.2550 g Enol	0.1601 g	62.78
0.2058 g Enol	0.1269 g	61.63
0.0911 g Keto	0.0568 g	62.40
	Mittelwert	62.60% Enol.
4. In Methylalkohol:	Gew. Enol	% Enol
0.1830 g Enol	0.0854 g	46.66
0.1034 g Enol	0.0485 g	46.87
bei 22° C. { 0.0884 g Keto	0.0409 g	46.08
0.0815 g Keto	0.0378 g	46.40
	Mittelwert	46.50% Enol.
5. In Aceton:	Gew. Enol	% Enol
0.1028 g Keto	0.0488 g	47.5
0.0908 g Keto	0.0412 g	45.5
0.0986 g Enol	0.0452 g	45.8
0.2030 g Enol	0.0917 g	45.2
	Mittelwert	46.0% Enol.

2. c) Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeiten wurden in genau derselben Weise wie bei der Triazolverbindung ausgeführt, nur wurden sie bei 0° C. ausgeführt und im Falle von Äthylalkohol war es wegen der Schnelligkeit, mit welcher die Ketoform sich umwandelte, notwendig, die gebildete Enolform zu bestimmen, indem man eine abgemessene Menge der Flüssigkeit mit Brom titrierte und dann die so bestimmte Enolmenge von der Gesamtmenge der gelösten Substanzen abrechnete. Sonst wurde die Methode ebenso ausgeführt wie bei der Triazolverbindung. Lösungsmittel und Substanz wurden für 10—15 Minuten zusammen gerührt, die gesättigte Lösung filtriert, gewogen, im Exsikkator zur Trockne eingedampft und die hinterbleibende Menge der gelösten Substanz wieder gewogen. Substanz und Lösungsmittel verstehen sich in Gramm.

Löslichkeitsbestimmungen
bei 0° C.

1. In Äther:

Enolform:

Enol	Äther	Löslichkeit
0.7862	6.0796	12.93
1.1634	9.0194	12.90
1.2362	9.6870	12.76
	Mittelwert	12.86

Ketoform:

Keto	Äther	Löslichkeit
0.2196	11.006	1.996
0.1919	9.468	2.027
0.1764	8.759	2.014
	Mittelwert	2.012

2. In Essigsäureäthylester:

Enolform:

Enol	Ester	Löslichkeit
0.9734	7.5650	12.87
0.8254	6.4934	12.71
	Mittelwert	12.79

Ketoform:

Keto	Ester	Löslichkeit
0.3988	5.7054	6.99
0.5660	7.9220	7.14
	Mittelwert	7.05

3. In Äthylalkohol:

Enolform:

Enol	C_2H_5OH	Löslichkeit
0.2256	10.975	2.05
0.2516	12.418	2.03
0.0801	3.7172	2.10
0.0750	3.6516	2.04
0.2060	9.8932	2.08
	Mittelwert	2.06

Ketoform:

Keto	C_2H_5OH	Löslichkeit
0.0518	3.908	1.32
0.0513	3.916	1.31
0.0505	3.918	1.29
0.0525	3.929	1.34
0.0468	3.587	1.30
	Mittelwert	1.31

4. In Methylalkohol:

Enolform:

Enol	CH_3OH	Löslichkeit
0.1402	9.4538	1.483
0.1126	7.6622	1.470
0.0996	6.6644	1.495
0.1004	6.6540	1.509
0.0241	1.5555	1.542[43]
0.0248	1.5478	1.602
	Mittelwert	1.516

43) Diese Löslichkeiten sind wegen der sehr kleinen Substanzmenge etwas unsicher und ihre etwas gröfseren Werte sind wahrscheinlich durch Verdampfen des Lösungsmittels hervorgerufen.

(Methylalkohol.)

Ketoform:

Keto	CH_3OH	Löslichkeit
0.0784	3.946	1.99
0.0774	3.948	1.96
0.0794	3.950	2.01
	Mittelwert	1.99

5. In Aceton:

Enolform:

Enol	Aceton	Löslichkeit
0.7494	6.4436	11.63
0.4342	3.6960	11.75
	Mittelwert	11.69

Ketoform:

Keto	Aceton	Löslichkeit
0.7228	5.0166	14.41
0.7294	4.9548	14.72
	Mittelwert	14.53

2. d) Benzoylcamphor.

Berechnung der Van'tHoff-Dimrothschen Konstanten „G".

Lösungsmittel	$\frac{C_e}{C_k}$	$\frac{L_e}{L_k}$	$G = \frac{C_e}{C_k} \cdot \frac{L_k}{L_e}$
Äther	$\frac{86.4}{13.6} = 6.35$	$\frac{12.86}{2.012} = 6\,39$	0.99
Essigsäureäthylester	$\frac{66.5}{33.5} = 1.98$	$\frac{12.79}{7.05} = 1.81$	1.09
Äthylalkohol	$\frac{62.6}{37.4} = 1.67$	$\frac{2.06}{1.31} = 1.57$	1.06
Methylalkohol	$\frac{46.5}{53.5} = 0.869$	$\frac{1.52}{1.99} = 0.764$	1.14
Aceton	$\frac{46.0}{54.0} = 0.852$	$\frac{11.69}{14.53} = 0.804$	1.05
			1.06

2. e) Bestimmungen der Umlagerungsgeschwindigkeiten.

Wie im theoretischen Teil erwähnt wurde, hatte ich gehofft, dafs es vielleicht möglich wäre, die Umlagerungsgeschwindigkeit in verschiedenen Medien messen zu können, wie es bei der Triazolverbindung gemacht wurde. Leider zeigte sich aber die Substanz katalytischen Einflüssen gegenüber so empfindlich, dafs ich endlich gezwungen wurde, die Versuche aufzugeben.

Für jeden einzelnen Versuch bekam man ganz gute Konstanten, aber es stimmten niemals zwei Versuche miteinander überein und man erhielt öfters Resultate, welche Abweichungen von 100% zeigten, so dafs diese Versuche nicht verwendbar waren. Zum Beispiel in Äthylalkohol wurden folgende Resultate gewonnen:

1. Gereinigter Alkohol: Enolform aus Äther und 1 Tropfen konz. HCl umkristallisiert.

Zeit = t	α	$K = \frac{1}{t} \log \left(\frac{\alpha_\infty - \alpha_0}{\alpha_\infty - \alpha} \right)$
0	$5^0.67$	—
10	$5^0.62$	0.0020
20	$5^0.58$	18
30	$5^0.54$	18
40	$5^0.49$	19
50	$5^0.45$	19
60	$5^0.41$	19
70	$5^0.37$	19
100	$5^0.27$	19
130	$5^0.19$	19
∞	$4^0.57$	—

Mittelwert 0.0019

2. Gereinigter Alkohol: Enol aus Alkohol und 1 Tropfen konz. HCl umkristallisiert.

Zeit = t	α	$\frac{1}{t}\log\left(\frac{\alpha_\infty-\alpha_0}{\alpha_\infty-\alpha}\right)$
0	$5^0.24$	—
10	$5^0.18$	0.0026
20	$5^0.13$	25
30	$5^0.07$	26
50	$5^0.00$	23
80	$4^0.85$	26
110	$4^0.71$	29
150	$4^0.58$	30
180	$4^0.51$	30
200	$4^0.45$	30
∞	$4^0.23$	33
	Mittelwert	0.0027

3. Gereinigter Alkohol: Enol nur einmal aus Alkohol umkristallisiert, etwas rosa gefärbt.

Zeit = t	α	$\frac{1}{t}\log\left(\frac{\alpha_\infty-\alpha_0}{\alpha_\infty-\alpha}\right)$
0	$4^0.78$	—
5	$4^0.76$	0.0020
15	$4^0.68$	0.0035
60	$4^0.37$	0.0046
100	$4^0.26$	0.0039
150	$4^0.15$	0.0037
∞	$3^0.91$	—
	Mittelwert	0.0035

Es ist also leicht einzusehen, dafs solche „Konstanten“ gar keinen Wert haben können, da ihre Gröfse gänzlich von dem Vorhandensein von Spuren eines Katalyten abhängig ist. Man bestrebte sich, nachher die Substanz weiter zu reinigen, aber dennoch blieben die Resultate so unbefriedigend, dafs ich endlich darauf verzichten mufste.

Anhang.

Einflufs der Konzentration auf das Gleichgewicht.

Um eine Übersicht über diesen Einflufs zu gewinnen, wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt, nämlich in Methylalkohol und Nitrobenzol.

Gewogene Mengen des 1-Methyl-3-oxytriazol-5-carbonsäuremethylesters und des Lösungsmittels wurden in kleinen Glasröhrchen eingeschmolzen und in siedendem Wasser einige Zeit gekocht, bis Gleichgewicht erreicht wurde; diese Zeit war von $^1/_4$ Stunde bis 5 oder 6 Stunden. Je mehr Lösungsmittel vorhanden war, desto länger mufste man die Substanz erhitzen. Zu lang aber darf man die hohe Temperatur nicht einhalten, sonst wird so viel Substanz zersetzt, dafs der Versuch verdorben wird.

Konzentrationen sind in Grammsubstanz pro 100 g Gemisch, und Gleichgewichte in Gramm Enol pro 100 g (Enol und Keto) ausgedrückt.

1. In Methylalkohol bei 98° C.

g Substanz	g Gemisch	% Enol	Konzentration
Keto	—	4.57	100.0
Enol		4.69	
0.3961	0.5191	6.88	76.3
0.2088	0.3091	7.31	69.1
0.3362	0.6085	7.92	55.2
0.2491	0.5579	8.24	44.6
0.3428	0.8954	8.29	38.3
0.1746	1.5829	9.10	11.0
0.1566	1.7424	9.03	9.0
0.2640	8.223	9.07	3.2
0.3136	16.23	9.10	1.9
0.3132	16.23	9.30	1.9

2. In Nitrobenzol.

g Substanz	g Gemisch	% Enol	Konzentration
Keto	—	4.57	100.0
Enol		4.69	
0.2096	0.3354	3.31	62.5
0.2240	1.0864	1.93	20.6
0.2036	1.5727	1.56	12.9
0.2187	3.5146	1.25	6.2
0.1896	3.3854	1.15	5.6
0.2625	12.34	0.97	2.1
0.2242	24.39	0.89	0.92
0.2260	24.39	0.89	0.93

Lebenslauf.

Ich, Frederick Alfred Mason, bin am 22. Juni 1888 zu London geboren. Im Januar 1907 ging ich nach St. John's College, Oxford Universität, wo ich unter Professor T. S. Moore die Chemie studierte. Im Juni 1909 legte ich mein Schlufsexamen mit „1st Class Honours" in Chemie ab. Im Dezember desselben Jahres erhielt ich mein Diplom als B. A. Im Januar 1910 kam ich nach München, wo ich seitdem unter Leitung von Herrn Professor Dr. Otto Dimroth im hiesigen Chemischen Institut tätig gewesen bin.